

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 13 AUG 2003

WIPO

PCT



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 19 juli 2002 onder nummer 1021116,

ten name van:

**STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND**

te Petten

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor het verwijderen van NO<sub>x</sub> en katalysator daarvoor",

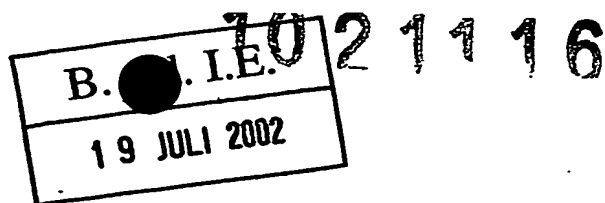
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 1 augustus 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



### **Uittreksel**

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de katalytische reductie van een  $\text{NO}_x$  omvattend gas met methaan in aanwezigheid van een katalysator die een  
5 palladiumhoudende zeoliet omvat. Daarbij past men een zeoliet toe op basis van ringen met 12 zuurstofatomen, waarbij de zeoliet tevens scandium, yttrium, een lanthanide of een combinatie daarvan bevat.

De uitvinding heeft ook betrekking op de katalysator zelf en de bereiding ervan.

**Werkwijze voor het verwijderen van NO<sub>x</sub> en katalysator daarvoor**

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de katalytische reductie van een NO<sub>x</sub> omvattend gas met methaan in aanwezigheid van een katalysator die een palladiumhoudende zeoliet omvat. De uitvinding heeft tevens betrekking op een katalysator, die een palladiumhoudende zeoliet omvat, hiervoor. De uitvinding heeft ook betrekking op de bereiding van deze katalysator.

NO<sub>x</sub> komt vrij bij verbrandingsprocessen in bijvoorbeeld gasmotoren. Er zijn momenteel nog maar zeer weinig gasmotoren met een deNO<sub>x</sub>-installatie uitgerust. Naast NO<sub>x</sub> bevatten de afgassen van gasmotoren aanzienlijke hoeveelheden onverbrand methaan; soms verlaat tot 3% van de brandstof onverbrand de motor. In het kader van de reductie van broeikasgasemissies dienen ook deze methaanemissies bestreden te worden.

NO<sub>x</sub> kan ook vrijkomen uit gasbranders in de tuinbouw, aggregaten, noodstroomvoorzieningen, gasturbines van (kleinschalige) warmte-kracht-koppelingsinstallaties, en bij de industriële productie van bijvoorbeeld cement, salpeterzuur, ijzer of caprolactam, in het verkeer en bij de verbranding van huisvuil.

Er zijn diverse technieken op de markt om NO<sub>x</sub>-emissies te reduceren, zoals low-NO<sub>x</sub>-burners en selectieve katalytische reductie met ammoniak of ureum. Deze technieken zijn echter niet of slechts tegen hoge kosten toe te passen bij veel (kleinschalige) (gasbrander)installaties die NO<sub>x</sub> produceren. Er is daarom vraag naar een goedkope nageschakelde techniek. Selectieve katalytische reductie (SCR, Selective Catalytic Reduction) met behulp van methaan zou die goedkope NO<sub>x</sub>-reductietechniek kunnen zijn. Methaan is relatief goedkoop en vrijwel overal beschikbaar uit het aardgasnet.

In de US-octrooiën 5,149,512 en 5,260,043 worden werkwijzen beschreven waarbij NO<sub>x</sub> wordt verwijderd met behulp van methaan en waarbij o.a. een katalysator wordt toegepast die bestaat uit een met kobalt beladen ZSM-5 zeoliet. Deze katalysator is echter slechts beperkt actief voor de katalytische reductie van NO<sub>x</sub> met methaan. In afwezigheid van water zijn temperaturen boven 450°C nodig voor een NO<sub>x</sub>

verwijderingsefficiëntie boven 50%. In aanwezigheid van water moet er echter rekening mee worden gehouden dat de NO<sub>x</sub>-conversie met ongeveer de helft afneemt.

Co-ZSM-5 kan volgens het overzichtsartikel van Traa et al. ook gebruikt worden voor de reductie van NO<sub>x</sub> met propaan (Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, *Micr. Mes. Mater.* **30** (1999) 3-41). Hierbij bleek dat de bereidingswijze van de katalysator kritisch was, en dat veel hogere activiteiten werden verkregen als de zeoliet werd beladen met kobalt via de impregnatiemethode (incipient wetness).

10 Een veel efficiëntere katalysator voor de reductie van NO<sub>x</sub> met methaan werd gevonden in de vorm van ZSM-5 met palladium. Deze zeolieten hebben weliswaar een hogere activiteit dan op kobalt gebaseerde zeolieten, maar het blijkt dat de activiteit van de Pd-zeoliet katalysator in aanwezigheid van water eveneens sterk afneemt. Activiteitsverlies wordt ook duidelijk waargenomen als een functie van tijd. (zie bijvoorbeeld Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, *Micr. Mes. Mater.* **30** (1999) 3-41).

Ogura et al. (M. Ogura, S. Kage, M. Hayashi, M. Matsukate and E. Kikuchi, *Appl. Catal. B* **27** (2000), L213-216) beschrijven de stabilisering van Pd-ZSM-5 met behulp van o.a. kobalt, rhodium, zilver, cerium of ijzer. Uit deze studie blijkt dat kobalt zeer geschikt is als stabilisator. Tevens zou kobalt een bevorderend effect op de reactie kunnen hebben (promotor). De andere elementen, rhodium, zilver, cerium en ijzer, zijn promotor bij de reactie en verlenen tevens Pd-ZSM-5 stabilisatie.

25 Uit figuur 3 van deze publicatie is echter af te leiden dat deze elementen wel een stabiliserend effect kunnen hebben (de halfwaardetijd neemt toe), maar het blijkt ook dat de initiële conversieactiviteit afneemt: bij belading met rhodium gaat de initiële activiteit van 49,7% naar 18,9% (daling van ca. 60%), met zilver gaat de initiële activiteit van 49,7% naar 29,9% (daling van ca. 40%), met cerium gaat de initiële activiteit van 49,7% naar 39,6% (daling van ca. 20%) en met ijzer gaat de initiële activiteit van 49,7% naar 40% (daling van ca. 20%). In een aantal gevallen kan dat betekenen dat tijdens een substantieel gedeelte van de levensduur de gestabiliseerde katalysator een lagere activiteit heeft dan de niet gestabiliseerde katalysator. Dit is niet wenselijk. Het feit dat de initiële conversies zoveel verschillen met de verschillende

metaalcombinaties, maakt het hier ook vrijwel onmogelijk om na te gaan of er in het geheel wel sprake is van een stabiliserend effect.

Alleen voor de met kobalt gestabiliseerde Pd-ZSM-5 katalysator (figuren 1 en 2 van deze publicatie) lijkt te gelden dat de activiteit door het toevoegen van (3,3 gew.%) kobalt nauwelijks afneemt, terwijl er wel een goede stabilisatie wordt verkregen (in ieder geval voor een reactietijd tot ca. 14 h). De vakman zou op basis van dit artikel voor de reductie van  $\text{NO}_x$  met behulp van methaan kiezen voor een Pd-Co-ZSM-5 katalysator. De activiteit van deze katalysator is echter beperkt: bij 500 °C wordt slechts 60 %  $\text{NO}_x$ -conversie behaald; de stabiliteit na ca. 14 h is niet bekend.

In het US-octrooi 6,063,351 wordt voor de reductie van  $\text{NO}_x$  met methaan een katalysator op basis van dit palladium-kobaltkoppel beschreven, met mordeniet (MOR) als drager. Deze katalysator heeft in vergelijking tot de kobaltkatalysator van het hierboven genoemde US-octrooi 5,149,512 een duidelijk verbeterde activiteit. Proefondervindelijk blijkt echter de stabiliteit van deze katalysator op de lange duur onvoldoende te zijn.

Het is daarom het doel van deze uitvinding om een efficiënte werkwijze te vinden voor de katalytische reductie van een  $\text{NO}_x$  omvattend gas met methaan, met behulp van een geschikte katalysator. Het is bovendien een doel van de onderhavige uitvinding dat deze katalytische reductie ook efficiënt plaats vindt in aanwezigheid van water in het  $\text{NO}_x$  omvattende gas. Het is tevens een doel om een katalysator te vinden met een hoge activiteit voor de katalytische reductie van  $\text{NO}_x$  en met een hoge stabiliteit.

Verrassenderwijze werd gevonden dat een palladiumhoudende zeoliet op basis van ringen met 12 zuurstofatomen, waarbij de zeoliet tevens scandium, yttrium, een lanthanide of een combinatie daarvan bevat, uitstekende resultaten geeft bij katalytische reductie van  $\text{NO}_x$  met behulp van methaan. De uitvinding betreft derhalve een werkwijze voor de katalytische reductie van een  $\text{NO}_x$  omvattend gas met methaan in aanwezigheid van een katalysator die een palladiumhoudende zeoliet omvat, met het kenmerk dat men een zeoliet toepast op basis van ringen met 12 zuurstofatomen,

waarbij de zeoliet tevens scandium, yttrium, een lanthanide of een combinatie daarvan bevat.

- 5 De uitvinding betreft ook deze katalysator, die een palladiumhoudende zeoliet omvat, waarbij het palladium in de zeoliet als ion geheel of gedeeltelijk gecoördineerd wordt door de zeoliet, waarbij de zeoliet is gebaseerd op ringen van 12 zuurstofatomen, en waarbij de zeoliet tevens is beladen met scandium, yttrium of een lanthanide of een combinatie daarvan.
- 10 De uitvinding betreft tevens een werkwijze voor de bereiding van een dergelijke katalysator, waarbij met behulp van een palladiumzout in de vloeistoffase de zeoliet met palladiumionen wordt uitgewisseld, en de zeoliet vervolgens wordt beladen met scandium, yttrium, een lanthanide of een combinatie daarvan.
- 15 In de beschrijving van de uitvinding wordt  $\text{NO}_x$  gedefinieerd als stikstofoxiden waarbij  $x$  groter of gelijk is aan 1, zoals  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  etc.  $\text{N}_2\text{O}$ , lachgas, wordt hieronder niet verstaan.  $\text{NO}$  is doorgaans in evenwicht met andere stikstofoxiden, waarbij  $x$  groter is dan 1.
- 20 Met methaan of een methaan bevattend gas wordt methaan bedoeld, maar kan ook aardgas worden bedoeld. Met palladiumhoudend wordt bedoeld dat palladiumionen in de kanalen (poriën) en/of kooien van de zeoliet aanwezig zijn. Lanthaniden zijn de elementen 57 (lanthaan) tot en met 71 (lutetium). Met metaal of element wordt bedoeld dat de elementen aanwezig kunnen zijn als metaal, als metaalverbinding (met name
- 25 oxiden), maar ook als ion van het element/metaal.
- De uitvinding omvat een werkwijze voor de katalytische reductie van een  $\text{NO}_x$  omvattend gas met methaan in aanwezigheid van een katalysator die een palladiumhoudende zeoliet omvat, met het kenmerk dat men een zeoliet toepast op
- 30 basis van ringen met 12 zuurstofatomen, waarbij de zeoliet tevens scandium, yttrium, een lanthanide of een combinatie daarvan bevat.

Het NO<sub>x</sub> omvattende gas kan bijvoorbeeld het vrijkomende gas van een gasmotor of een gasbrander zijn, maar kan ook een afgas van de salpeterzuursynthese zijn. Het gas kan tevens zuurstof en/of water bevatten. In tegenstelling tot de meeste katalysatoren volgens de stand der techniek, verliest de katalysator volgens de uitvinding weinig of  
5 geen activiteit in aanwezigheid van water. Dit geldt in het bijzonder indien het water aanwezig is in hoeveelheden tot ca. 5-10%. Zuurstof kan bijvoorbeeld aanwezig zijn tot ca. 20%.

De uitvinding omvat ook een werkwijze en een katalysator, waarbij de zeoliet is  
10 gebaseerd op een zeoliet die palladium omvat. Het palladium wordt door ionenwisseling in de zeoliet gebracht, voordat andere actieve metalen in en/of op de zeoliet zijn aangebracht. De stap van ionenwisselen is belangrijk, en de volgorde van het aanbrengen van de metalen ook. Impregnatie is in het algemeen een eenvoudige en goedkopere methode om metalen in een drager te brengen, en daarom wordt deze  
15 methode ook vaak toegepast (o.a. door Cordoba et al.: L. F. Cordoba, M. Flytzani-Stephanopoulos, C. Montes de Correa, Appl. Catal. B 33 (2001), 25-33).

Cordoba et al. (L. F. Cordoba, M. Flytzani-Stephanopoulos, C. Montes de Correa, Appl. Catal. B 33 (2001), 25-33) kiezen een werkwijze voor de reductie van NO<sub>x</sub>,  
20 waarbij een katalysator wordt toegepast op basis van cerium-palladium-mordeniet en NO<sub>x</sub> wordt gereduceerd met behulp van dodecaan als reducerend medium. In deze katalysator voor deze reactie is echter geïmpregneerd cerium het actieve element en geïmpregneerd palladium de promotor.

25 Wordt de katalysator volgens Cordoba et al. toegepast voor de reductie van NO<sub>x</sub> met methaan, dan blijkt dit niet te voldoen: methaan wordt gedeeltelijk verbrand in plaats van dat het NO<sub>x</sub> reduceert. Indien gewerkt moet worden met dodecaan is de aanwezigheid van PdO (aanwezig na impregnatie en calcinatie) gunstig voor de verbranding van coke-precursors op het katalysatoroppervlak. De aanwezigheid van  
30 PdO blijkt in geval van methaan echter ongewenst: methaan wordt geoxideerd en er kan dan minder reactie met NO<sub>x</sub> plaatsvinden. Daarom dient het palladium via ionenwisseling in de zeoliet worden gebracht, zodat het palladiumion (met name als Pd<sup>2+</sup>), geheel of gedeeltelijk gecoördineerd door het zeolietrooster, en niet als PdO, in

het zeolietrooster aanwezig is. Voor palladium blijkt verrassenderwijze dat voor de werkwijze van de onderhavige uitvinding het belangrijk is dat palladium via ionenwisseling wordt ingebracht.

- 5 Met 'geheel of gedeeltelijk gecoördineerd door de zeoliet' wordt bedoeld dat het palladium via ionenwisseling is ingebracht, en het palladium als ion (bijvoorbeeld  $\text{Pd}^{2+}$ ) uitwisseld is voor kationen in met name de poriën die (via zuurstof) geassocieerd zijn met aluminium. Het palladiumion wisselt derhalve voor tenminste 1 kation van de zeoliet uit en is dus hierdoor gecoördineerd door de zeoliet. Het palladium kan voorts  
 10 nog gecoördineerd zijn door een anion uit de oplossing (die gebruikt is voor het uitwisselen), maar kan ook met een tweede kation uit de poriën zijn uitgewisseld. Hiermee wordt het palladium dan volledig gecoördineerd door de zeoliet en is het palladium na ionenwisseling in ieder geval substantieel aanwezig als ion en niet als palladiumoxide. Palladium kan zijn uitgewisseld met bijvoorbeeld  $\text{H}^+$  en  $\text{NH}_4^+$ . De  
 15 uitwisseling zal met name gebeuren in de poriën.

- Dat palladium als ion aanwezig is, kan ook worden vastgesteld met behulp van IR-metingen (FTIR). Een niet uitgewisselde zeoliet heeft een roostervibratieband bij ca.  $1050\text{ cm}^{-1}$ , terwijl een met  $\text{Pd}^{2+}$  uitgewisselde zeoliet deze band bij ca.  $950\text{ cm}^{-1}$  heeft.  
 20 Een dergelijke band bij ca.  $950\text{ cm}^{-1}$  is ook afwezig na impregnatie (incipient wetness technique), omdat na impregnatie en calcinatie  $\text{PdO}$  blijkt te ontstaan. De katalysator van de onderhavige uitvinding omvat derhalve een met  $\text{Pd}^{2+}$  uitgewisselde zeoliet waarbij met FTIR een absorptiesignaal, als gevolg van een zeoliet-roostervibratie, bij ca.  $950\text{ cm}^{-1}$  wordt gevonden. Zoals hierboven beschreven, is of wordt deze zeoliet, op  
 25 basis van ringen met 12 zuurstofatomen, tevens beladen met scandium, yttrium of een lanthanide of een combinatie daarvan.

- De zeoliet voor de katalysator en de werkwijze volgens de uitvinding, waarin het palladium via ionenwisseling wordt aangebracht, behoort tot de klasse van zeolieten die  
 30 12-ringen omvatten (12 O-atomen). Met de term 12-ring wordt bedoeld dat in de zeoliet kanalen of poriën aanwezig zijn die opgebouwd zijn uit ringen van Si/Al en zuurstof en waarin 12-zuurstofatomen aanwezig zijn. Verrassenderwijze blijken deze zeolieten voor de onderhavige werkwijze veel beter te voldoen dan zeolieten op basis



van bijvoorbeeld 10-ringen, zoals ZSM-5. De volgens de uitvinding toe te passen zeoliet omvat derhalve een zeoliet van de klasse van 12-ringen, zoals bijvoorbeeld FAU, MOR, BEA, EMT, CON, BOG, of ITQ-7, etc., of een combinatie ervan, bijvoorbeeld FAU en MOR. De silicium/aluminiumverhouding is bij voorkeur 2 of  
5 groter. Bijzonder goede resultaten worden behaald waarbij de zeoliet MOR is.

Als stabiliserend element wordt scandium, yttrium en/of een of meer lanthaniden in de zeoliet gebracht. Voorbeelden van deze metalen zijn cerium, praseodymium, gadolinium, terbium, dysprosium, of combinaties zoals cerium en gadolinium, etc. Het  
10 inbrengen kan geschieden door ionenwisseling in de vloeistoffase, maar de belading kan ook worden verkregen door porievolumie-impregnatie (incipient wetness technique). Belangrijk is dat deze stap na het inbrengen van het palladiumion geschiedt. Verrassenderwijze blijkt dat deze combinatie van (a) een Pd-zeoliet op basis van ringen met 12 zuurstofatomen, waarbij (b) de zeoliet tevens scandium, yttrium, een lanthanide  
15 of een combinatie daarvan bevat, uitstekende resultaten geeft bij de onderhavige werkwijze voor de katalytische reductie van een NO<sub>x</sub> omvattend gas met methaan. Het tweede element verhoogt de stabiliteit en verhoogt bij voorkeur bovendien de initiële activiteit, ook in aanwezigheid van water. Bij voorkeur is de zeoliet beladen met 0,02 tot 2 gew.% palladium en 0,01 tot 20 gew.% scandium, yttrium, een lanthanide of een  
20 combinatie daarvan.

De onderhavige uitvinding omvat tevens een katalysator zoals hierboven omschreven.

De uitvinding omvat ook een werkwijze en een katalysator waarbij de zeoliet tevens is  
25 beladen met 0,01-2 gew.% van een tweede metaal uit groep VIII van het periodiek systeem, naast palladium. Voorbeelden van een dergelijk metaal zijn kobalt en platina. Eventueel kunnen ook combinaties worden toegepast.

De procescondities zullen afhangen van de toepassingen. De vakman zal derhalve het  
30 katalysatorvolume, de gassnelheid, de temperatuur, de druk en de hoeveelheid methaan (of aardgas), de samenstelling van het gas, zo kiezen, dat de beste conversieresultaten worden bereikt. Goede resultaten worden bereikt bij bijvoorbeeld een NO-gehalte van

ca. 100 ppm of meer. Er kan met een overmaat methaan gewerkt worden. De  $\text{NO}_x$ /methaan-verhouding ligt bijvoorkeur tussen ca. 0,02 en 2.

- De werkwijze kan bij relatief lage temperaturen worden toegepast. De conversie van  $\text{NO}_x$  vindt plaats vanaf ca. 300°C. Vrijwel volledige conversie vindt plaats bij ca. 450°C. Bij hogere temperaturen neemt de conversie iets af, maar bij 500°C worden nog steeds goede resultaten bereikt. Bij voorkeur wordt gewerkt tussen 300°C en 600°C, meer bijvoorkeur tussen 350°C en 450°C.
- 10 De werkwijze volgens de uitvinding kan o.a. gebruikt worden voor de katalytische reductie van  $\text{NO}_x$  dat bijvoorbeeld uitgestoten wordt door gasmotoren, gasbranders, noodstroomaggregaten, of  $\text{NO}_x$  dat uitgestoten wordt tijdens de caprolactamproductie, etc.
- 15 Zo worden bijvoorbeeld gasbranders in de tuinbouw gebruikt voor  $\text{CO}_2$ -bemesting in kassen. Een spoortje  $\text{NO}_x$  kan de groei van de gewassen al belemmeren. In aggregaten voor noodstroomvoorzieningen wordt meestal gebruik gemaakt van diesel als brandstof. Om  $\text{NO}_x$  te verwijderen kan volgens de uitvinding het reductiemiddel methaan betrokken worden uit het aardgasnet. In kleinschalige warmte-kracht-
- 20 koppelingsinstallaties worden naast gasmotoren ook gasturbines gebruikt. Ook deze bij turbines moet  $\text{NO}_x$  uit de uitlaatgassen verwijderd worden. Hiervoor is de techniek die gebruik maakt van aardgas als reductiemiddel (i.p.v. ammoniak) zeer geschikt zijn.
- De werkwijze volgens de uitvinding kan ook toegepast worden in combinatie met een
- 25 katalysator voor de verwijdering van  $\text{N}_2\text{O}$ , zodat zowel  $\text{NO}_x$  als  $\text{N}_2\text{O}$  (lachgas), die bijvoorbeeld uitgestoten worden bij de industriële bereiding van salpeterzuur, verwijderd worden. Een voorkeursuitvoering hiervan omvat de werkwijze van de uitvinding in combinatie met de katalysator voor de verwijdering van  $\text{N}_2\text{O}$ , waarbij deze een ijzerbevattende zeoliet en/of een gepromoteerde ijzerbevattende zeoliet is.
- 30 Hierbij wordt een stikstofoxide ( $\text{NO}_x$ ) en distikstofoxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) omvattend gas met methaan door een eerste katalysator, zoals hierboven beschreven, geleid, en vervolgens wordt het verkregen gas door een tweede katalysator geleid, waarbij deze tweede katalysator een ijzerbevattende zeoliet en/of een gepromoteerde ijzerbevattende zeoliet

omvat. Met gepromoteerd wordt bedoeld dat de katalysator naast een actief element, zoals ijzer, nog een tweede element bevat dat de reactie bevordert. Als tweede katalysator kan bijvoorbeeld Fe-ZSM-5 of Fe-MOR gekozen worden.

- 5 Ook bij de caprolactamproductie, een nylon-precursor, worden  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2\text{O}$  geëmitteerd. Hier kan de hierboven beschreven werkwijze van de katalytische reductie van een stikstofdioxide en distikstofdioxide omvattend gas met methaan en de katalysatorcombinatie ook toegepast worden.
- 10 De werkwijze volgens de uitvinding, zoals hierboven beschreven, kan men ook combineren met andere katalysatoren, bijvoorbeeld katalysatoren voor de verwijdering van methaan (zoals bijvoorbeeld PdO- of PtO-gedragen katalysatoren). Een dergelijke katalysator kan worden gebruikt om eventueel overgebleven methaan na de katalytische reductie te verbranden. Derhalve omvat de uitvinding ook een werkwijze
- 15 waarbij men tevens een katalysator toepast voor de verwijdering van methaan, bijvoorbeeld de combinatie van Ce-Pd-MOR en een PdO- of PtO-gedragen katalysator, of bijvoorbeeld de combinatie van Ce-Pd-MOR, Fe-MOR en een PdO- of PtO-gedragen katalysator.
- 20 De onderhavige uitvinding omvat ook een werkwijze voor de bereiding van een katalysator die geschikt is voor de katalytische reductie van een  $\text{NO}_x$  omvattend gas met methaan, zoals hierboven beschreven. Bij deze werkwijze wordt eerst met behulp van een palladiumzout in de vloeistoffase de zeoliet met palladiumionen uitgewisseld, en wordt de zeoliet vervolgens beladen met scandium, yttrium of een lanthanide of een
- 25 combinatie daarvan. Bij voorkeur wordt beladen met 0,01 tot 20 gew.% van deze elementen, meer bij voorkeur met 1-10 gew.%.

Na de palladiumuitwisseling kan voor, tijdens of na het aanbrengen van scandium, yttrium en/of lanthanide in de zeoliet, de zeoliet worden beladen met 0,01-2 gew.% van

30 een tweede metaal uit groep VIII van het periodiek systeem, naast palladium.

Voor de palladiumuitwisseling worden bekende zouten als bijvoorbeeld goed oplosbare nitraten gebruikt. Als zeoliet kunnen bijvoorbeeld de H- of  $\text{NH}_4$ -vorm van de zeoliet

gebruikt worden, zoals bijvoorbeeld  $\text{NH}_4\text{-MOR}$ , of  $\text{H-FAU}$ , etc. Er wordt zo lang (of zo vaak) uitgewisseld, dat ca. 0,02 tot 2 gew.% palladium aanwezig is in de zeoliet. Vervolgens wordt de zeoliet afgefiltreerd, gewassen en gedroogd. Daarna wordt de zeoliet beladen met scandium, yttrium, een lanthanide of een combinatie daarvan. Dit kan gebeuren door ionenwisseling of door porievolumen-impregnatie (incipient wetness technique). Daarna wordt de zeoliet gedroogd en gecalcineerd.

### Beschrijving van de figuren

10 Figuur 1:  $\text{CH}_4$ - en  $\text{NO}_x$ -conversie over palladiumhoudend mordeniet waarbij het mordeniet met palladium is beladen via ionenwisseling (WIE) (Pd; katalysator 1), of impregnatie (IMP) (Pd; katalysator 3).

Figuur 2: FTIR absorptiespectra van mordeniet dat met palladium is geïmpregneerd (PdIMP) (Pd; katalysator 3), met palladiumionen is uitgewisseld (PdWIE) (Pd; katalysator 1) en onbeladen mordeniet (HMOR).

Figuur 3:  $\text{NO}_x$ -conversies over palladium uitgewisseld mordeniet (Pd; katalysator 1), cerium beladen mordeniet (Ce; katalysator 5), kobalt-palladium beladen mordeniet (Co-Pd; katalysator 4) en cerium-palladium beladen mordeniet (Ce-Pd; katalysator 2)

20 Figuur 4:  $\text{NO}_x$ -conversies over cerium-palladium beladen mordeniet (katalysator 2) met methaan als functie van de tijd bij verschillende temperaturen en gassnelheden.

Figuur 5:  $\text{NO}_x$ -conversies over cerium-palladium beladen mordeniet (katalysator 2) met methaan als functie van de tijd bij  $350^\circ\text{C}$  en met een gasstroom die karakteristiek is voor de uitstoot van een salpeterzuurfabriek.

25 Figuur 6: Conversies als functie van de temperatuur van een gecombineerde  $\text{deNO}_x/\text{deN}_2\text{O}$  opstelling waarbij het gas eerst door katalysator 2 wordt geleid en vervolgens door katalysator 6. Methaan wordt als reduceermiddel genomen; de gasstroom is karakteristiek voor de uitstoot van een salpeterzuurfabriek.

## Voorbeelden

### Testapparatuur

- 5 De katalytische omzetting van NO, NO<sub>2</sub> (en eventueel N<sub>2</sub>O) met methaan werd bestudeerd in een semi-automatische test opstelling. Gassen worden aangevoerd met zogenaamde Mass Flow Controllers (MFC) en water wordt toegevoegd door middel van een verzadiger die is ingesteld op de juiste temperatuur. Leidingen zijn verhit tot 130°C om condensatie tegen te gaan. Voor de experimenten is een kwartsreactor met
- 10 een interne diameter van 0,6 tot 1 cm in een oven geplaatst. De katalysator zeeffractie (0,5–0,5 mm) is geplaatst op een kwartsgaas. Kwantitatieve analyse van de gasfase is mogelijk door gebruik van een gekalibreerde Bomen MB100 Fourier transform infrarood (FTIR) spectrometer uitgerust met een model 9100 gas analyser. Het dragergas (balans) in de voorbeelden is N<sub>2</sub>.

15

### *Voorbeeld 1: Bereiding van beladen zeolieten*

#### Kat 1: Palladium-MOR (Pd-WIE)

- Pd-MOR werd bereid met behulp van ionenwisseling. Gedurende 24 h, bij 80°C, werd NH<sub>4</sub>-MOR poeder (Zeolyst, CBV21a) in een 10 gew.% Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in salpeterzuur
- 20 (Aldrich, 10%) geroerd. Hierna werd de zeoliet afgefiltreerd, grondig gewassen met gedemineraliseerd water en 16h gedroogd bij 80°C. (Pd(WIE)-MOR; hierbij staat WIE voor 'verkregen met ionenwisseling')

#### Kat 2: Cerium-Palladium-MOR (Ce-IMP; Pd-WIE)

- 25 Voor de bereiding van 4 gew.% Ce(IMP)-0,4 gew.% Pd(WIE)-MOR werd vervolgens 5 gram 0,4 gew.% Pd(WIE)-MOR genomen en hieraan werd 1 ml ceriumnitraat (Aldrich) met een dichtheid van 1,44 gram per ml toegevoegd. Met deze hoeveelheid werden de poriën precies gevuld (incipient wetness). Vervolgens werd de geïmpregneerde zeoliet 16h gedroogd bij 80°C en daarna in de reactor bij 450°C
- 30 gecalcineerd.

### Kat 3: Palladium MOR (Pd(IMP))

Voor de bereiding van 0,4 gew.% Pd(IMP)-MOR werd 5 gram  $\text{NH}_4\text{MOR}$  genomen en hieraan werd 0,45 gram 10 %  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_3$  in 10 % salpeterzuur toegevoegd. Vervolgens werd de geïmpregneerde zeoliet 16 uur gedroogd bij 80 °C en daarna in de reactor bij 450 °C gecalcineerd. (PdIMP betekent geïmpregneerd met Pd).

### Kat 4: Kobalt-Palladium MOR (Co(IMP)-Pd(WIE))

Voor de bereiding van 2,3 gew.% Co(IMP)-0,4 gew.% Pd(WIE)-MOR werd 5 gram Pd(WIE)-MOR genomen en hieraan werd 1 ml kobaltnitraat (Aldrich) met een dichtheid van 1,38 gram per ml toegevoegd. Vervolgens werd de geïmpregneerde zeoliet 16 uur gedroogd bij 80 °C en daarna in de reactor bij 450 °C gecalcineerd.

### Kat 5: Cerium-MOR (Ce-IMP)

Voor de bereiding van 4 gew.% Ce(IMP)-MOR werd 5 gram  $\text{NH}_4\text{-MOR}$  genomen en hieraan werd 1 ml ceriumnitraat (Aldrich) met een dichtheid van 1,44 gram per ml toegevoegd. Met deze hoeveelheid werden de poriën precies gevuld (incipient wetness). Vervolgens werd de geïmpregneerde zeoliet 16h gedroogd bij 80°C en daarna in de reactor bij 450°C gecalcineerd.

### 20 Kat 6: Fe-ZSM-5

Deze katalysator werd bereid volgens de bereidingswijze zoals beschreven in NL-A-1017245.

### *Voorbeeld 2: Effect van bereiding*

25 Katalysator 1 en katalysator 3 werden onder de volgende testomstandigheden zoals weergegeven in tabel 1 gemeten. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel 2 en in figuur 1.

Tabel 1: testomstandigheden voor voorbeeld 2

Volume	0,9 ml
Flow	150 ml/min
GHSV	10000 h <sup>-1</sup>
P	1 bara
Gassamenstelling:	
NO	500 ppm
CH <sub>4</sub>	2500 ppm
H <sub>2</sub> O	5%
O <sub>2</sub>	5%
N <sub>2</sub>	balans

Tabel 2: conversieresultaten uit voorbeeld 2 (zie ook figuur 1)

	Kat 3			Kat 1	
T (°C)	CH <sub>4</sub> conversie (%)	NO <sub>x</sub> conversie (%)		CH <sub>4</sub> conversie (%)	NO <sub>x</sub> conversie (%)
202	0	0		0	0
222	1	0		0	0
242	1	0		0	0
261	2	0		0	0
281	1	0		1	0
302	4	3		1	4
322	4	1		1	9
342	5	6		5	17
362	8	10		5	31
382	12	16		8	39
402	24	23		10	48
422	43	33		10	61
443	71	38		15	67
463	99	36		29	76
483	100	30		58	81
503	100	19		91	83

Uit deze gegevens blijkt dat de Pd-geïmpregneerde katalysator (kat 3) methaan verbrandt, ten koste van de NO<sub>x</sub>-conversie. Dergelijke katalysatoren zijn derhalve niet geschikt voor de werkwijze van de uitvinding.

- 5 In figuur 2 worden FTIR absorpties weergegeven van mordeniet dat met palladium is beladen via ionenwisseling of impregnatie, en van niet uitgewisseld mordeniet. Alleen bij de met palladium uitgewisselde zeoliet is een absorptieband bij ca. 950 cm<sup>-1</sup> aanwezig, die kenmerkend is voor Pd<sup>2+</sup> op uitwisselingsplaatsten.

10 *Voorbeeld 3: Effect van promotoren*

In dit voorbeeld worden katalysator 2 (cerium-palladium-MOR: Ce-IMP; Pd-WIE), katalysator 3 (palladium-MOR: Pd-WIE), katalysator 4 (kobalt-palladium-MOR: Co-IMP; Pd-WIE) en katalysator 6 (cerium-MOR: Ce-IMP) vergeleken. De testomstandigheden zijn als in tabel 3, de resultaten worden weergegeven in tabel 4 en

- 15 in figuur 3.

Tabel 3: testomstandigheden voor voorbeeld 3

Volume	0,45 ml
Flow	150 ml/min
GHSV	20000 h <sup>-1</sup>
P	1 bara
Gassamenstelling:	
NO	500 ppm
CH <sub>4</sub>	2500 ppm
H <sub>2</sub> O	5%
O <sub>2</sub>	5%
N <sub>2</sub>	balans



Tabel 4: conversieresultaten uit voorbeeld 3 (zie ook figuur 3)

T (°C)	NO <sub>x</sub> conversie (%)			
	Kat.3 Pd	Kat. 6 Ce	Kat.4 Co-Pd	Kat. 2 Ce-Pd
200	0	0	0	0
220	0	0	0	0
240	0	0	0	0
260	0	0	0	0
280	0	0	1	1
300	1	0	4	1
320	2	0	6	6
340	4	0	19	15
360	7	0	29	28
380	10	0	44	42
400	13	0	52	55
420	19	0	56	71
440	28	0	61	82
450	38	0	63	
470		0		
490		0		

Uit deze gegevens blijkt dat zowel cerium als kobalt de activiteit van Pd-MOR verhoogt. Boven ca. 400°C is de conversie van de Ce-Pd-MOR katalysator beter. Ce-MOR vertoont echter geen enkele activiteit voor de omzetting van NO tot N<sub>2</sub> met methaan.

*Voorbeeld 4: Stabiliteit van Ce-Pd-MOR voor afvoergassen van verbrandingsmotoren*

In dit voorbeeld wordt de stabiliteit van katalysator 2 bij verschillende gassnelheden en bij verschillende temperaturen gemeten. De testomstandigheden staan in tabel 5 en de meetresultaten staan in tabel 6 (tevens vergelijking met katalysator 4 Co(IMP)-Pd(WIE)-MOR) en worden weergegeven in figuur 4. De gassamenstelling is karakteristiek voor de samenstelling van de afvoergassen van een verbrandingsmotor.

Tabel 5: testomstandigheden voor voorbeeld 4

Volume	0,45-1,8 ml
Flow	150 ml/min
GHSV	5000-20000 h <sup>-1</sup>
P	1 bara
Gassamenstelling:	
NO	500 ppm
CH <sub>4</sub>	2500 ppm
H <sub>2</sub> O	5%
O <sub>2</sub>	5%
N <sub>2</sub>	balans

Uit onderstaande resultaten (tabel 6, figuur 4) blijkt dat ondanks de aanwezigheid van 5% water (en 5% zuurstof) de katalysator bij beide temperaturen zijn activiteit behoudt.

5

Tevens blijkt uit de vergelijking van kat 2 (Ce(IMP)-Pd(WIE)-MOR) en kat 4 (Co(IMP)-Pd(WIE)-MOR) in tabel 6 dat de stabiliteit van kat 2 hoger is.

Tabel 6: conversieresultaten uit voorbeeld 4 (zie voor Ce-Pd-MOR ook figuur 4)

	Ce(IMP)-Pd(WIE)- MOR	Ce(IMP)-Pd(WIE)-MOR	Co(IMP)-Pd(WIE)-MOR
Tijd (h)	T 370 °C 5000 h <sup>-1</sup>	T 420 °C 20000 h <sup>-1</sup>	T 420 °C 20000 h <sup>-1</sup>
2	61	63	56
5	59	63	58
10	60	63	60
15	58	61	56
20	58	63	56
25	59	64	54
30	57	63	53
35	60	61	53
40	57	62	51
45	57	62	47

	Ce(IMP)-Pd(WIE)-MOR	Ce(IMP)-Pd(WIE)-MOR	Co(IMP)-Pd(WIE)-MOR
Tijd (h)	T 370 °C 5000 h <sup>-1</sup>	T 420 °C 20000 h <sup>-1</sup>	T 420 °C 20000 h <sup>-1</sup>
50	59	63	44
55	57		
60	58		
65	57		
70	58		
75	57		
80	59		

*Voorbeeld 5: Stabiliteit van Ce-Pd-MOR voor salpeterzuurafgasomstandigheden*

In dit voorbeeld wordt katalysator 2 gebruikt om NO<sub>x</sub> te verwijderen uit een gassamenstelling zoals die te vinden is bij de uitlaatgassen van een salpeterzuurfabriek. De omstandigheden worden weergegeven in tabel 7 en de resultaten in tabel 8 en in figuur 5.

Tabel 7: testomstandigheden voor voorbeeld 5

Volume	15 ml
Flow	5 l/min
GHSV	20000 h <sup>-1</sup>
P	4 bara
Gassamenstelling:	
N <sub>2</sub> O	1500 ppm
NO	500 ppm
CH <sub>4</sub>	2500 ppm
H <sub>2</sub> O	0,5%
O <sub>2</sub>	2,5%
N <sub>2</sub>	balans

Tabel 7: conversieresultaten uit voorbeeld 5 bij 350°C (zie ook figuur 5)

Tijd (h)	NO <sub>x</sub> (%)	Tijd (h)	NO <sub>x</sub> (%)	Tijd (h)	NO <sub>x</sub> (%)
0	67	34	62	68	63
2	66	36	62	70	62
4	65	38	62	72	62
6	66	40	62	74	61
8	65	42	62	76	62
10	64	44	62	78	61
12	63	46	62	80	62
14	63	48	62	82	62
16	62	50	62	84	62
18	63	52	61	86	62
20	62	54	62	88	61
22	62	56	62	90	61
24	62	58	63	92	62
26	63	60	62	94	61
28	63	62	63	96	61
30	62	64	62	98	61
32	62	66	62		

Uit deze resultaten (tabel 8, figuur 5) blijkt dat in aanwezigheid van 0,5% water (en 2,5% zuurstof) en 1500 ppm N<sub>2</sub>O de katalysator bij 350°C zijn activiteit over lange tijd behoudt.

#### *Voorbeeld 6: Gecombineerde NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub>O-verwijdering*

In dit voorbeeld wordt een gecombineerde deNO<sub>x</sub>-deN<sub>2</sub>O opstelling gebruikt, zoals beschreven in NL-A-1017245, en waarbij nu de eerste katalysator katalysator 2 is, en de tweede katalysator katalysator 6 is. Als reductiegas wordt methaan gebruikt. De reactieomstandigheden staan vermeld in tabel 8, en zijn zoals bij uitlaatgassen van een salpeterzuurfabriek. De testresultaten staan in tabel 9 en zijn ook weergegeven in figuur 6. Uit de resultaten blijkt dat bij relatief lage temperaturen goede NO<sub>x</sub>- en N<sub>2</sub>O-conversies kunnen worden. Bij hogere drukken dan 1 bara (figuur 6a: N<sub>2</sub>O-conversie bij 1 en 6 bara; figuur 6b: NO<sub>x</sub>-conversie bij 1 en 4 bara) worden nog betere conversies bereikt.

Tabel 8: testomstandigheden voor voorbeeld 6

	Kat 2	Kat 6
Volume	15 ml	15 ml
Flow	5 l/min	
GHSV	20000 h <sup>-1</sup>	
P	1 en 4 bara	
Gassamenstelling:		
N <sub>2</sub> O	1500 ppm	
NO	500 ppm	
CH <sub>4</sub>	2500 ppm	
H <sub>2</sub> O	0,5%	
O <sub>2</sub>	2,5%	
N <sub>2</sub>	balans	

Tabel 9: NO<sub>x</sub>- en N<sub>2</sub>O-conversieresultaten uit voorbeeld 6 (zie ook figuur 6a en 6b)

	1 bara		4 bara	
T (°C)	N <sub>2</sub> O (%)	NO <sub>x</sub> (%)	N <sub>2</sub> O (%)	NO <sub>x</sub> (%)
263	0	5	0	19
290	1	7	1	20
318	7	12	10	28
346	26	24	47	57
375	61	41	98	94
405	95	63	100	100
436	100	82	98	100
466	100	88	100	99

## Conclusies

1. Werkwijze voor de katalytische reductie van een  $\text{NO}_x$  omvattend gas met methaan in aanwezigheid van een katalysator die een palladiumhoudende zeoliet omvat, met  
5 het kenmerk, dat men een zeoliet toepast op basis van ringen met 12 zuurstofatomen, waarbij de zeoliet tevens scandium, yttrium, een lanthanide of een combinatie daarvan bevat.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het palladium door ionenwisseling in de  
10 zeoliet is aangebracht, voordat andere actieve metalen in en/of op de zeoliet zijn aangebracht.
3. Werkwijze volgens een van de conclusie 1 of 2, waarbij de zeoliet een zeoliet omvat van de klasse van FAU, MOR, BEA, EMT, CON, BOG of ITQ-7.  
15
4. Werkwijze volgens conclusie 3, waarin de zeoliet MOR is.
5. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-4, waarbij de zeoliet is beladen met 0,02 tot 2 gew.% palladium en 0,01 tot 20 gew.% scandium, yttrium, een lanthanide  
20 of een combinatie daarvan bevat.
6. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-5, waarbij de zeoliet tevens is beladen met 0,01-2 gew.% van een tweede metaal uit groep VIII van het periodiek systeem, naast palladium.  
25
7. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-6, waarbij het gas tevens zuurstof en/of water omvat.
8. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-7, waarbij de reactietemperatuur tussen  
30  $300^\circ\text{C}$  en  $600^\circ\text{C}$  ligt, en de  $\text{NO}_x$ /methaanverhouding tussen 0,02 en 2.
9. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-8, waarbij men tevens een katalysator toepast voor de verwijdering van  $\text{N}_2\text{O}$ .

10. Werkwijze volgens conclusies 9, waarbij de katalysator voor de verwijdering van  $N_2O$  een ijzerbevattende zeoliet en/of een gepromoteerde ijzerbevattende zeoliet is.
- 5 11. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-10, waarbij men tevens een katalysator toepast voor de verwijdering van methaan.
- 10 12. Katalysator die een palladiumhoudende zeoliet omvat, waarbij het palladium in de zeoliet als ion geheel of gedeeltelijk gecoördineerd wordt door de zeoliet, waarbij de zeoliet is gebaseerd op ringen van 12 zuurstofatomen, en waarbij de zeoliet tevens is beladen met scandium, yttrium of een lanthanide of een combinatie daarvan.
- 15 13. Katalysator volgens conclusie 12, gekenmerkt door een infrarood gevoelige zeoliet-roostervibratie zichtbaar bij ca.  $950\text{ cm}^{-1}$ .
14. Katalysator volgens conclusie 12 of 13, waarbij de zeoliet tevens is beladen met 0,01-2 gew.% van een tweede metaal uit groep VIII van het periodiek systeem, naast palladium.
- 20 15. Werkwijze voor de bereiding van een katalysator die een palladiumhoudende zeoliet op basis van ringen met 12 zuurstofatomen omvat en tevens scandium, yttrium of een lanthanide of een combinatie daarvan bevat, waarbij eerst met behulp van een palladiumzout in de vloeistoffase de zeoliet met palladiumionen wordt uitgewisseld, en vervolgens wordt beladen met scandium, yttrium of een lanthanide of een combinatie daarvan.
- 25 16. Werkwijze volgens conclusie 15, waarbij na de palladiumuitwisseling, voor, tegelijkertijd of na het aanbrengen van scandium, yttrium of een lanthanide of een combinatie daarvan in de zeoliet, de zeoliet beladen wordt met 0,01-2 gew.% van een tweede metaal uit groep VIII van het periodiek systeem, naast palladium.
- 30